

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-084848

(43)Date of publication of application : 10.04.1991

(51)Int.Cl.

H01K 1/32

H01J 9/20

H01K 3/00

(21)Application number : 01-219436

(71)Applicant : IWASAKI ELECTRIC CO LTD
GIKEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 25.08.1989

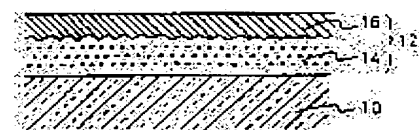
(72)Inventor : HORIKOSHI SOICHIRO
SASAGAWA TAKESHI

(54) LIGHT DIFFUSION FILM AND ITS FORMATION AND TUBULAR BULB AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain sufficient mechanical strength of a light diffusion film without employing excess requirements by fusing specific metal oxide granules to one another in chains to form a cluster of granules in branched, frizzled or nebulous configuration, and attaching the granules to the surface of a substrate while causing them to irregularly combine with one another.

CONSTITUTION: A light-diffusing film 12 located on a substrate 10 comprises a turbid light diffusion film layer 14 including metal-oxide particles and being substantially the main body that exhibits the light diffusion characteristic of the film, and a transparent protection film layer 16 formed and laid thereon. The surface of the light diffusion film layer 14 shows a unique pattern when observed by a scan electron microscope(SEM) and a more detailed observation of the same reveals that if this pattern is considered as a primary structure there exists a secondary structure wherein a cluster 20 of granules are formed while being irregularly combined together in branched, frizzled or nebulous configuration. Further the secondary structure includes a tertiary structure comprising granules of relatively regular grain size in the range 0.05 to 0.5 μ fused to one another in chains. Thus an excellent light diffusion characteristic of the light diffusion film is obtained and also the mechanical strength of the film is enhanced.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-84848

⑪ Int. Cl.⁵

H 01 K 1/32
H 01 J 9/20
H 01 K 3/00

識別記号

Z 2109-5C
B 7525-5C
B 2109-5C

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑭ 発明の名称 散光膜とその形成方法及び管球とその製造方法

⑮ 特 願 平1-219436

⑯ 出 願 平1(1989)8月25日

⑰ 発 明 者 堀 越 創 一 郎 埼玉県行田市孝里山町1-1 岩崎電気株式会社埼玉製作所内
⑱ 発 明 者 笹 川 健 埼玉県新座市畑中1-7-19 セブン精化ビル4階 技研科学株式会社内
⑲ 出 願 人 岩崎電気株式会社 東京都港区芝3丁目12番4号
⑳ 出 願 人 技研科学株式会社 埼玉県新座市畑中1-7-19 セブン精化ビル4階

明 細 書

1. 発明の名称

散光膜とその形成方法及び管球とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒径0.05~0.5 μ の金属酸化物顆粒体が互いに連鎖状に融着して枝状、ちぢれ毛状、もしくは雲塊状の集団を形成し、更に該集団が不規則的に連なり合って基体表面に付着していることを特徴とする散光膜。

(2) 有機金属化合物溶液を被膜形成剤として基体表面に塗布し、これを加熱によって金属酸化物微粒子被膜とする散光膜の形成方法において、前記被膜形成剤にアルキル側鎖の炭素数が8以上15以下であるベンゼンのアルキル誘導体含有させたことを特徴とする散光膜の形成方法。

(3) 基体表面に直接、もしくは基体表面に形成された少なくとも1層の誘電体被膜及び/又は導電性被膜の上に形成されていて、請求項1記載の

散光膜層と、該散光膜層の上に形成された透明誘電体被膜層及び/又は透明導電性被膜層とから構成されていることを特徴とする散光膜。

(4) 基体表面に直接、もしくは基体表面に少なくとも1層の誘電体被膜及び/又は導電性被膜を形成した後に、請求項2記載の方法により散光膜層を形成し、次いで該散光膜層の上に透明誘電体被膜層及び/又は透明導電性被膜層を形成することを特徴とする散光膜の形成方法。

(5) バルブが耐熱性を有するガラスからなる管球において、基体としての該バルブ表面に請求項3記載の散光膜が形成されていることを特徴とする管球。

(6) バルブが耐熱性を有するガラスからなる管球の製造方法において、該バルブを基体として用い、その表面に請求項4記載の方法により散光膜を形成することを特徴とする管球の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は散光膜の形成方法、特にその被膜形成剤の改良に関する。また、本発明は散光膜を有する管球の改良に関する。

〔従来の技術〕

光学部品、或いは電球や放電灯のバルブ等の基体表面に散光性を付与するため、光を散乱させる性質（以下「散光性」という）を有する金属酸化物被膜を形成することがある。

このような被膜は、電球バルブ等の基体表面に機械的に堅固で、摩耗しにくく、また剥離しにくく形成でき、しかも散光性を有する被膜（以下「散光膜」という）であることが必要である。

従来、散光膜を形成する方法としては、金属酸化物被膜形成剤を高湿度雰囲気中で基体表面に塗布する方法（特開昭59-221967号及び59-221968号公報：以下従来技術1という）、或いは、基体表面に塗布した金属酸化物被膜形成剤を1000℃以上の高温で処理して被膜中に金属酸化物の微結晶を生成させ散光性を付与する方

法（前記二公報：以下従来技術2という）、更に金属酸化物の連続膜体中に微小な気泡を形成することによって散光性を付与する方法（特開昭61-80202号公報：以下従来技術3という）等が開示されている。

前記各方法は、いずれも金属アルコキシドのアルコール溶液等の有機金属化合物溶液を原料とし、該溶液に基体を浸漬し、一定速度で引上げて基体表面に前記溶液を塗布し、これを熱分解により金属酸化物被膜へと変化させる、いわゆる浸漬焼成工程を有する。そして、前記各方法は、いずれも、ホーニング処理や散光性微粉末の塗布等、古くから知られている方法に比べて、基体表面への散光性の付与が容易で、大量生産に適するという利点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記従来技術1或いは従来技術2等の散光膜の形成方法は、95%以上の高湿度、或いは1000℃以上の高温という過激な条件が

要求される。従って、このような過激な条件に対応するため、被膜形成装置の機械表面の随所に防錆処理を施したり、或いは大掛かりな高温焼成設備と多大な熱エネルギーとを必要とするという課題があった。

従って、金属酸化物被膜形成剤に浸漬した基体の引上げ作業を湿度30～80%という通常の室内雰囲気中で行ない、また熱処理を浸漬焼成法で通常用いられる500～600℃の温度の大気中で行なえる温和な条件での散光膜形成方法が強く要望されていた。

一方、前記従来技術3に開示されている方法によれば、前二者の方法に比べて比較的穏やかな条件で作業を行なうことができるが、適度な大きさの気泡が適度な分布で存在するように被膜を形成するのが困難であり、更に膜の機械的強度や基体に対する付着力が十分でないという課題を有していた。

ところで、基体表面に形成される散光膜は元来、機械的強度がさほど強いわけではなく、使用時の

摩耗等によって膜が表面から順次、削りとられて失われていくことは避けられない。そこで、散光膜表面を散光性を阻害しない保護層で被覆することが考えられる。

しかし、前記各方法で形成される散光膜に対しては、保護膜層を形成しようとすると、保護膜層と散光膜層との結着が十分でないために保護膜層自体が剥離しやすくなるか、或いは基体からの散光膜全体の剥離をも伴うことがある。このことは、形状が曲面である管球バルブの表面に形成される散光膜の場合には特に重大な問題である。

本発明は前記従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は過激な条件を用いずに形成でき、しかも十分な機械的強度を有する散光膜及びその形成方法を提供し、更にそのような優れた散光膜を応用した管球及びその製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するために本発明者らが鋭意検

討した結果、先ず次のような有用な散光膜形成方法を見出した。すなわち、非水溶性有機溶剤の中から、ベンゼンのアルキル誘導体（以下「アルキルベンゼン」という）、特にアルキル側鎖の炭素数が8以上15以下であるアルキルベンゼンを選定し、それを所定の割合で有機金属化合物溶液に添加して調整した溶液を金属酸化物被膜形成剤として用いた場合、湿度30～80%の通常の室内雰囲気中で該被膜形成剤に浸漬させた基体を該被膜形成剤から引上げ、次いで浸漬焼成法で通常用いられる500～600℃の温度の大気中で熱処理を行なうと、良好な特性を有する金属酸化物散光膜が形成できることを見出した。

すなわち請求項2記載の発明は、有機金属化合物溶液を被膜形成剤として基体表面に塗布し、これを加熱によって金属酸化物微粒子被膜とする散光膜の形成方法において、前記被膜形成剤にアルキル側鎖の炭素数が8以上15以下であるアルキルベンゼンを含有させたことを特徴とする散光膜の形成方法である。

して構成されている。

これらの電子顕微鏡的所見は、従来技術による白濁被膜の所見と明らかに異なる。例えば前記従来技術1の方法により形成した場合、被膜は空胞に富む海綿状の微細構造を有し、また前記従来技術2による場合は金属酸化物の微結晶を含有する。

すなわち、請求項1記載の発明は、粒径0.05～0.5μmの金属酸化物顆粒体が互いに連鎖状に融着して枝状、ちぢれ毛状、もしくは雲塊状の集団を形成し、更に該集団が不規則的に連なり合って基体表面に付着していることを特徴とする散光膜である。

本発明の散光膜形成方法は、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)等を主体とする金属酸化物、ないしそれらの金属酸化物の複合体からなる散光膜層を形成する場合に適している。

この場合、被膜形成剤中の有機金属化合物は、最終形態である金属酸化物に対応する金属の有機化合物を用いる。例えば、酸化チタン(TiO_2)か

本発明の散光膜の形成方法においては、湿度30～80%程度の通常の室内雰囲気中で前記被膜形成剤から基体を引上げる際に、基体に付着した被着形成剤の液膜中の揮発性成分が揮発して乾燥すると同時に、該液膜は白濁を始める。この白濁物はそれに続く500～600℃での熱処理により完全に白濁した不透明な金属酸化物被膜へと変化し基体表面に固着される。

尚、該金属酸化物被膜に良好な白濁度を持たせるためには、前記被膜形成剤からの基体の引上げの後、基体表面の被膜を1～2分間乾燥させることが好ましい。

前記の白濁した不透明な金属酸化物被膜表面の電子顕微鏡的所見は、倍率約3000倍以上において、金属酸化物の顆粒体の集団が不規則に連なり合って複雑な紋様を形成している。この紋様は枝状、ちぢれ毛状、もしくは雲塊状の形態を有する前記顆粒体の集団が形作るものであり、更にこの集団は粒径0.05～0.5μmの、比較的粒径の揃った金属酸化物顆粒体が互いに連鎖状に融着

らなる散光膜を形成する場合は、チタンアルコキシド($Ti(OR)_4$ 、Rはアルキル基を表わす)、チタンキレート化合物(TiX_nY_{4-n} 、Xはキレート化剤、Yはアルコキシシル基等の基を表わす)等を用いる。

金属酸化物被膜形成剤に含有させる非水溶性有機溶剤としては、常温で液体であって、アルキル側鎖における炭素数が8以上15以下であるアルキルベンゼンが良好な白濁度を持つ金属酸化物被膜を与える。アルキル側鎖における炭素数が7以下又は16以上であるアルキルベンゼンを含有させた場合は、熱処理後における金属酸化物被膜の白濁度が不十分であるか、又は該被膜が全く白濁しない。

また、金属酸化物被膜形成剤中のアルキルベンゼンの含有率は、好ましくは10～40容量%となるように、更に望ましくは15～35容量%となるように調整する。アルキルベンゼンの含有率が10容量%未満の時は、熱処理後の金属酸化物被膜が全く白濁しないか、又は該被膜の白濁度が不

十分である。また、含有率が40容量%を超える時は、金属酸化物被膜は十分に白濁する場合が多いが、その場合、同時に、該被膜の膜厚が均一ではなく、また基体に対する付着力が弱い等の成膜上の不都合が伴う。

酸化チタン被膜の場合について説明すると、被膜形成剤に含有させるアルキルベンゼンのアルキル側鎖の炭素数（アルキルベンゼンの種類）及びアルキルベンゼンの含有率と、該被膜の白濁度との関係は第1表の通りである。第1表は、良好な白濁度を有する酸化チタン被膜を得るには、ベンゼン環にアルキル側鎖が結合した化学構造を有する化合物、すなわちアルキルベンゼンが有効であるが、そのアルキル側鎖の炭素数は8以上15以下の範囲のものに限られること、またその含有率は、前記範囲のアルキル側鎖炭素数のアルキルベンゼンの全てに共通して15～35容量%の範囲が最適であることを示している。

尚、第1表においては、アルキル側鎖の形状が直鎖状であるアルキルベンゼンを取り上げたが、

アルキルベンゼンとしてアルキル側鎖に枝分れを有する他の構造異性体を用いた場合でも第1表と同様の関係を得る。
(以下余白)

第1表

区分	名称	示性式	アルキル側鎖の炭素数	アルキルベンゼン	示性式: $C_6H_5(CH_2)_xCH_3$	炭素数	含有率	容量%
	ベンゼン	C_6H_6	0	アルカン	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	(12)		
	メチルベンゼン	$C_6H_5CH_3$	1	メチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	2		
	エチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	3	エチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3$	4		
	プロピルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	5	プロピルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	6		
	ブチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	7	ブチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	8		
	ペンチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	9	ペンチルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	10		
	ヘキシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	11	ヘキシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	12		
	ヘプタシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	13	ヘプタシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	14		
	オクタシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	15	オクタシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	16		
	ノナシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	17	ノナシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	18		
	デカシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	19	デカシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	20		
	ウンデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	21	ウンデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	22		
	ドデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	23	ドデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	24		
	トリデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	25	トリデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	26		
	テトラデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	27	テトラデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	28		
	ペンタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	29	ペンタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	30		
	ヘキサデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	31	ヘキサデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	32		
	ヘプタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	33	ヘプタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	34		
	オクタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	35	オクタデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	36		
	ノナデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	37	ノナデシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	38		
	エICOSシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	39	エICOSシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	40		
	ヒコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	41	ヒコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	42		
	トリコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	43	トリコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	44		
	テトラコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	45	テトラコシルベンゼン	$C_6H_5CH_2CH_3$	46		

被膜の白濁度: ○…良好、△…やや不良、×…不良、▽…膜厚が不均一である

本発明の方法で作成した散光膜は、その上に更に透明な誘電体被膜又は導電性被膜を重層しても、該被膜層自体の剥離も、またその下の散光膜層を伴う剥離も共に極めて起こりにくい。更に、この透明な被膜層は従来から知られている適当な方法で形成すれば十分に摩耗しにくい層とすることができる。

従って、この透明被膜層が、その下の実質的に散光性を発現する層である散光膜層に対する保護層として機能し、且つ散光膜層の散光性を阻害しないため、散光膜層本体と透明保護膜層が全体として耐剥離性及び耐摩耗性が強化された散光膜を構成することとなる。このことは、散光膜を管球バルブに適用する場合、特に有用であって、優れた機械的強度を有する散光膜をバルブ表面に形成した管球を提供できることとなる。

そこで、次のような発明を提示する。先ず、請求項3記載の発明は、基体表面に直接、もしくは基体表面に形成された少なくとも1層の誘電体被膜及び/又は導電性被膜の上に形成されていて、

請求項1記載の散光膜層と、該散光膜層の上に形成された透明誘電体被膜層及び／又は透明導電性被膜層とから構成されていることを特徴とする散光膜である。また請求項5記載の発明は、該散光膜が管球バルブ表面に形成されていることを特徴とする管球である。

更に、請求項4記載の発明は、基体表面に直接、もしくは基体表面に少なくとも1層の誘電体被膜及び／又は導電性被膜を形成した後に、請求項2記載の方法により散光膜を形成し、次いで該散光膜層の上に透明誘電体被膜層及び／又は透明導電性被膜層を形成することを特徴とする散光膜の形成方法である。また請求項6記載の発明は、管球バルブ表面に請求項4記載の方法により散光膜を形成することを特徴とする管球の製造方法である。

【実施例】

以下、図面に基づいて本発明の好適な実施例を説明する。

第1図は、本発明にかかる散光膜が形成された

れでも良いが、各層の構成材料は少なくとも600℃程度の温度に対し耐熱性を有するものでなければならない。

次に、更に具体的な実施例により本発明を説明する。

まず、本発明による散光膜形成方法の一例を示す。

(1)散光膜層14形成用の

金属酸化物被膜形成剤の作製

まず、例えばテトラn-ブトキシチタン ($\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$)等のチタンアルコキシドのアルコール溶液を用意し、これに水等を加えて該チタン化合物を部分的に重合させ、また例えばアセチルアセトン等のキレート化剤によって該チタン化合物を部分的にキレート化し、例えばエタノール、酢酸エチル等の揮発性有機溶剤によって適当な濃度に調整した溶液を作製した。次いで、これにn-ドデシルベンゼン ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$)を15～35容量%の含有率で添加して液全体を良く撹拌した。最後に、エタノール等の有機溶剤を加えて所望の

状態が模式的に示されており、管球のガラスバルブ等の基体10上に散光膜12が形成されている。該散光膜12は金属酸化物微粒子を含み、実質的に散光性を発現する本体である白濁した散光膜層14と、その上に重層して形成された透明保護膜層16とから構成されている。

透明保護膜層16は、例えば酸化珪素 (SiO_2)膜等の透明誘電体被膜、又は例えば錫 (Sn)をドープした酸化インジウム (In_2O_3)膜等の透明導電性被膜からなっている。

また、第2図には本発明の散光膜の他の実施例が模式的に示されており、前記第1図と対応する部分には同一符号を付して説明を省略する。

同図において、基体10と散光膜12との間に誘電体被膜又は導電性被膜18が設けられている。

ここで、誘電体被膜又は導電性被膜18は前記透明保護膜層16と同様の材料で構成されるが、該被膜18の機能上、透明であることを必要としない場合は透明でなくても良い。また、該被膜18は、一層構造或いは二層以上の多層構造のいず

濃度に調整し、被膜形成剤を得た。

(2)散光膜層14の形成

上記被膜形成剤に基体10を浸漬し、湿度30～80%の大気中で該基体10を一定速度で上げた後、約1～2分間大気中でそのまま保持して基体10の表面に付着した液膜を乾燥させた。次いで、約500～600℃の大気中で約3～7分間熱処理して、一様に白濁した酸化チタンの微粒子を含む被膜、すなわち散光膜層14を得た。

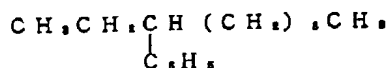
前記被膜形成剤に含有させるアルキルベンゼンとしてn-ドデシルベンゼンを用いる場合は、その含有率が15～35容量%の時に、酸化チタン散光膜層が最も良好な散光性を示し、且つ強度的にも堅固であった。

尚、市販のドデシルベンゼンには、アルキル側鎖が直線状でフェニル基 (C_6H_5 -) がアルキル側鎖の末端に結合している前記n-ドデシルベンゼン (以下「ノルマルタイプ」という) の他に、アルキル側鎖は直線状であるが、フェニル基がアルキル側鎖のランダムな位置に結合している「ソフ

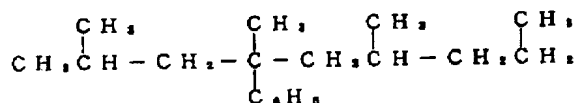
トタイプ」(例：構造式Ⅰ)およびアルキル側鎖に枝分れが存在し、フェニル基がアルキル側鎖のランダム位置に結合している「ハードタイプ」

(例：構造式Ⅱ)がある。

構造式Ⅰ



構造式Ⅱ



また、ソフトタイプおよびハードタイプのドデシルベンゼンのアルキル側鎖の炭素数は、12を中心として10～14の範囲に分布していて一定しない。しかし、被膜形成剤に含有されるアルキルベンゼンとして、ノルマルタイプ、ソフトタイプおよびハードタイプの3種類のドデシルベンゼンを各々単独で用いた場合でも、また、それらの混合物を用いた場合でも、いずれにおいても良好な散光性を有する酸化チタン散光膜層を与え、互

(第3図(C))。そうして、該顆粒体のSEM像がチタンの特性X線像と一致することから、該顆粒体が酸化チタンから構成されていることが確認できる。こうして、前記の独特の紋様は微細な酸化チタン顆粒体が複雑に集団して織り成すものであることがわかる。

これに対して、従来の技術、例えば前記従来技術1の方法による酸化チタンの散光膜層の場合は、第4図(A)及び(B)に示すように、空胞に富む海綿の断面に似た紋様を呈していて、本発明の方法によるものと所見が明らかに異なる。前記従来技術2及び3の方法によるものについても同様である。

尚、以上の説明では、SEM像の観察は、上にいかなる薄膜も重層されていない裸の散光膜層表面について行なったものであったが、後記のように散光膜層の上に重層した透明保護層を通して散光膜層表面の観察を行なった場合においても、同一倍率ならば、裸の散光膜表面の観察の場合と同程度に鮮明に散光膜のSEM像の紋様を観察でき

いに特性状の違いは殆どなかった。

第3図は、本発明の酸化チタン散光膜層14の表面の倍率5000倍(A)及び倍率10000倍(B)の走査電子顕微鏡(SEM)像の写真である。また、第4図は、前記従来技術1の方法により高温の下で作成した酸化チタン散光膜層の表面の倍率5000倍(A)及び倍率10000倍(B)のSEM像の写真である。

本発明の散光膜層14は、その表面をSEMによって観察すると、約3000倍以上の倍率においてSEM像が第3図(A)に示すような独特の紋様を呈する。SEM像の詳細な観察によればこの紋様を1次構造とすると、これは顆粒体の集団が不規則に連なり合って形成されたものであること、また、この顆粒体の集団が枝状、ちぢれ毛状、もしくは雪塊状の形態を有するという2次構造が存在することがわかる(第3図(B))。更に、この2次構造の中に、粒径0.05～0.5μmの比較的粒径の揃った顆粒体が互に連鎖状に融着して構成される3次構造が含まれていることもわかる

る。故に、透明保護膜層を通しての観察でも、本発明の散光膜と従来のそれとの区別は可能である。

(3)透明保護膜層16の形成

前記(2)の操作で形成した散光膜層14上に、適当な手法、例えば浸漬焼成法を用いて次のような手順で透明保護膜層16を形成した。すなわち、前記(2)の操作で表面に散光膜層14を形成した基体10を、珪素化合物、例えば珪素アルコキシド($\text{Si}(\text{OR})_4$, Rはアルキル基)を加水重合して得た珪素化合物ポリマーのアルコール溶液からなる被膜形成剤に浸漬し、該基体10を一定速度で引上げ、乾燥させた後、約500～600℃の大気中で約3～7分間熱処理して透明な酸化珪素(SiO_2)の被膜層16を散光膜層14の上に重層して形成した。

基体10と散光膜12との間に誘電体被膜又は導電性被膜18が存在する膜構成を形成する場合には、予め基体10の上に従来から知られている適当な手法で被膜18を形成した後に、前記(2)及び(3)の操作をこの順序で行なえば良い。

次に本発明による散光膜の特徴を説明する。

散光膜をハロゲン電球に応用することを想定して、円筒状ガラスバルブを有するハロゲン電球を用意し、該ガラスバルブの外表面に種々の方法で4種類の膜構成の被膜を形成し、各被膜の耐剥離性、耐摩耗性及び耐熱性を調査した。その結果を次の第2表に示す。

(以下余白)

第2表

膜構成	試験項目	散光膜形成方法		
		実施例 I	比較例 I	比較例 II
I 第1層: TiO ₂ 散光膜	耐剥離性 耐摩耗性 耐熱性	××○	××○	○××
II 第1層: TiO ₂ 散光膜 第2層: SiO ₂ 透明膜	耐剥離性 耐摩耗性 耐熱性	○○○	×○○	○××
III 第1層: TiO ₂ 散光膜 第2層: TiO ₂ 散光膜 第3層: SiO ₂ 透明膜	耐剥離性 耐摩耗性 耐熱性	○○○	××○	形成困難
IV 第1層: TiO ₂ 透明膜 第2層: TiO ₂ 散光膜 第3層: SiO ₂ 透明膜	耐剥離性 耐摩耗性 耐熱性	○○○	××○	形成困難

試験結果の判定 ○…良好 △…やや不良 ×…不良

第2表中の膜構成I～膜構成IVの各被膜において散光膜12を構成するのは次の各層である。

すなわち、膜構成Iにおいては酸化チタンの散光膜層1層のみであり、膜構成IIにおいては第1層と第2層であり、膜構成IIIにおいては第1層～第3層であり、膜構成IVにおいては第2層と第3層の二層である。また、膜構成II～膜構成IVにおいては、保護膜として機能する透明保護膜層16の層が散光膜層14の上に被覆されている形態になっている。更に、膜構成IVにおいては、基体10と散光膜12との間に誘電体被膜の一つである酸化チタンの透明膜層18が存在する。

前記4種類の膜構成の被膜の各層の形成方法は、酸化チタンの散光膜層14を除く各層については、どの膜構成においても前記実施例の説明に記載した浸漬焼成法で用いられる一般的な方法を用いた。

酸化チタンの散光膜層14の形成方法は、前記各実施例の説明に記した本発明による方法と、2種類の従来技術による方法の3通りを行ない、相違を検討した。

第2表において、比較例Iの酸化チタン散光膜層形成方法は前記従来技術1として示した方法であり、比較例IIの酸化チタン散光膜層形成方法は、前記従来技術3として示した方法である。

ここで、膜強度試験は次のようにして行なった。

まず、耐剥離性試験は、被膜表面にセロファンテープを貼りつけ、勢いよく剥がした後に膜の剥離の有無等を調べることにより行なった。

また、耐摩耗性試験は、指で被膜表面を強く擦った後に膜の損傷状態等を調べることにより行なった。

耐熱性試験は、500℃の大気中で100時間、試料を放置した後の膜の状態を調べることにより行なった。

前記第2表より明らかなように、膜構成Iの場合は、酸化チタンの散光膜層14の形成方法が従来技術による方法であっても、本発明による方法であっても共に被膜の強度が十分でなく、特に耐摩耗性の点で劣っていた。

一方、散光膜層14の上に重層して透明保護膜

層18が形成されている膜構成Ⅱ～Ⅳについては、酸化チタンの散光膜層14が従来技術による方法で形成した場合は、耐剥離性や耐摩耗性の点で不良であり(比較例Ⅰ)、或いは剥離を生じやすいために3層以上の膜を形成すること自体が困難であった(比較例Ⅱ)。

これに対して、酸化チタンの散光膜層14を本発明による方法で形成した場合は、透明保護膜層16の持つ機能が十分活かされ、膜構成Ⅱ～膜構成Ⅳのいずれにおいても、耐剥離性、耐摩耗性、及び耐熱性の全ての点で良好な散光膜12を得ることができた(実施例Ⅰ)。

以上の説明においては、散光膜層形成用の被膜形成剤に含有させるアルキルベンゼンは、アルキル側鎖における炭素数が12であるn-ドデシルベンゼンの場合を例示したが、この他に、アルキル側鎖における炭素数が8～15の範囲にあるアルキルベンゼンならばいずれの場合も、15～35容量%の含有率で用いた時に前記実施例1と同様の結果をもたらした。

いる。

また、請求項2記載の散光膜の形成方法によれば、被膜形成剤にアルキルベンゼンを含有させたので、温和な条件で容易に金属酸化物顆粒体からなる散光膜を形成できるという効果を奏する。

そして、請求項4記載の散光膜の形成方法によれば、金属酸化物顆粒体からなる散光膜層の上に透明保護膜層を重ねて形成することが可能となるので、機械的強度の優れた散光膜を得ることが可能となる。

更に請求項5記載の管球においては、散光膜が透明保護膜層と一体となって構成されているので、散光膜の機械的強度が優れている。また、請求項6記載の管球の製造方法によれば、金属酸化物顆粒体からなる散光膜層の上に透明保護膜層を重ねて形成することが可能となるので、機械的強度の優れた散光膜を有する管球を得ることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

また、以上の説明においては、散光膜層14を構成する金属酸化物は酸化チタンの場合を例に挙げたが、この他に酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)等の金属酸化物、或いはそれらの酸化物の複合酸化物の場合でも、散光膜12の強度に関して前記実施例Ⅰと同様の結果を得た。

更に、保護膜として機能する透明保護膜層16は、酸化珪素(SiO_2)の被膜の場合を例に挙げ説明したが、この他に弗化マグネシウム(MgF_2)等の他の透明誘電体被膜、或いは錫(Sn)をドーブした酸化インジウム(In_2O_3)等の透明導電性被膜の場合についても前記実施例Ⅰと同様の結果を得た。

〔発明の効果〕

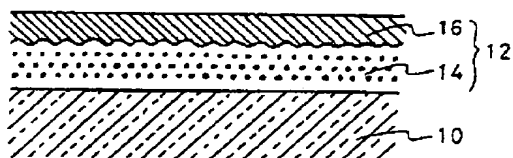
以上説明したように、本発明の散光膜は、請求項1記載の微細構造を有するので、優れた散光性をもたらし、また請求項3記載のように透明保護膜層と一体となっているので機械的強度が優れて

第1図は本発明の一実施例の散光膜の模式的部分拡大断面図、第2図は本発明の他の実施例の散光膜の模式的部分拡大断面図である。

第3図は本発明の酸化チタン散光膜層14の表面の倍率5000倍(A)及び倍率10000倍(B)の走査電子顕微鏡(SEM)像の金属酸化物組織写真図と、倍率10000倍のSEM像の部分的模式図(C)である。

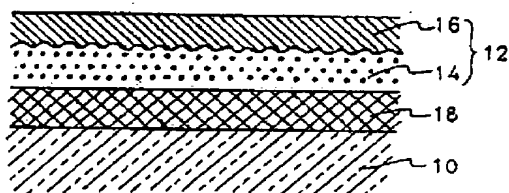
第4図は前記従来技術1の方法により作成した酸化チタン散光膜層の表面の倍率5000倍(A)及び10000倍(B)のSEM像の金属酸化物組織写真図である。

- 10…基体
- 12…散光膜
- 14…散光膜層
- 16…透明保護膜層
- 18…誘導体被膜層又は導電性被膜層
- 20…酸化チタン顆粒体



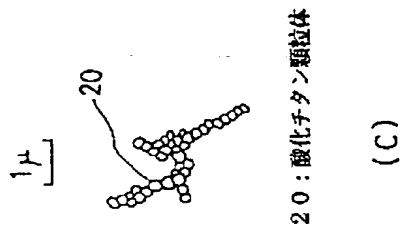
第 1 図

10 : 基体
12 : 发光膜
14 : 发光膜層
16 : 透明保護膜層

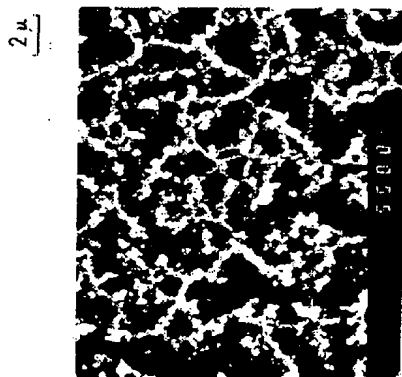


18...誘電体被膜層又は導電性被膜層

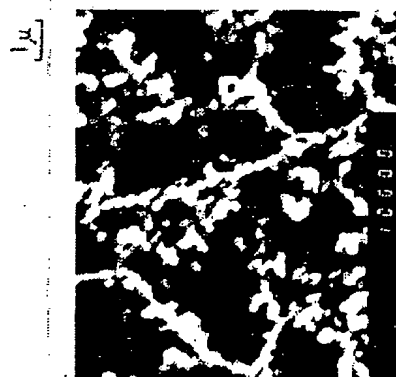
第 2 図



(C)

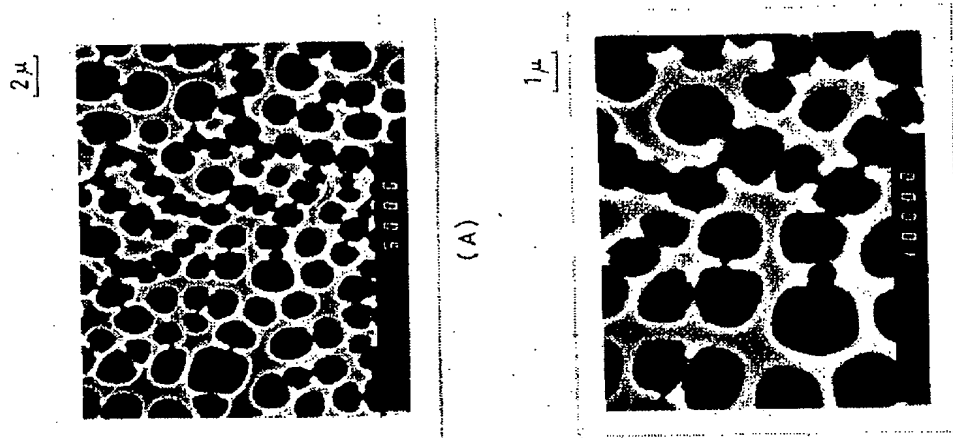


(A)



(B)

第 3 図



(B)
第 4 図